

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-074461

(43)Date of publication of application : 26.03.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 03-261295

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1991

(72)Inventor : YOSHINO AKIRA
KOYAMA AKIRA

(54) SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a secondary battery negative electrode which is excellent in cycle characteristic and preservation characteristic, especially preservation characteristic at high temperatures and safety.

CONSTITUTION: A secondary battery negative electrode using a carbonaceous material as negative electrode active material. In the negative electrode the negative electrode active material is bonded by a binder composed mainly of styrene-butadiene latex having a butadiene content of 40 to 95wt.% and a gel content of 75 to 100%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3101775

[Date of registration] 25.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-74461

(43) 公開日 平成5年(1993)3月26日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62	Z	8520-4K		
4/02	D	8939-4K		
10/40	Z	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-261295

(22) 出願日 平成3年(1991)9月13日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 吉野 彰

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 小山 章

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 二次電池負極

(57) 【要約】

【目的】 サイクル性、保存特性、特に高温での保存特性及び安全性に優れた二次電池用の負極を提供する。

【構成】 炭素質材料を負極活物質とする二次電池負極であって、該負極がブタジエン含量が40重量%~95重量%であり、かつゲル含量が75%~100%であるスチレン/ブタジエンラテックスを主成分とするバインダーにより負極活物質が結着されていることを特徴する二次電池負極。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質材料を負極活物質とする二次電池負極であって、該負極がブタジエン含量が40重量%～95重量%であり、かつゲル含量が75%～100%であるスチレン/ブタジエンラテックスを主成分とするバインダーにより負極活物質が結着されていることを特徴する二次電池負極。

【請求項2】 添加剤として水溶性増粘剤を該ラテックス固形分100重量部に対し2～60重量部用いることを特徴とする請求項1記載の二次電池負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はサイクル性、保存特性、安全性に優れた新規な二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化軽量化は目ざましく、それに伴い電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。かかる要求を満足するには従来の一般的な水系電解液を用いた電池では不可能なことから、非水系電池が注目されている。かかる非水系電池は小型、軽量化という点で優れた性能を有しており、リチウム電池に代表される一次電池、更にはリチウム/二硫化チタン二次電池等が提案されており、その一部については既に実用化されている。

【0003】 しかしながら、かかる非水系電池は高エネルギー密度、小型軽量といった性能面では優れているものの、水系電池に比べ出力特性に難点があり、広く一般に用いられるまでに至っていない。特に出力特性が要求される二次電池の分野ではこの欠点が実用化を妨げている一つの要因となっている。非水系電池が出力特性に劣る原因は水系電解液の場合イオン電導度が高く、通常 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{CM}^{-1}$ オーダーの値を有するのに対し、非水系の場合通常 $10^{-2} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \text{CM}^{-1}$ と低いイオン電導度しか有していないことに起因する。

【0004】 かかる問題点を解決する一つの方法として電極面積を大きくすること、即ち薄膜、大面積電極を用いることが考えられる。

【0005】 従来電極の成形方法としては、電極活物質と有機重合体を混合し、圧縮成形する方法が一般的である。かかる方法の場合、絶縁性物質であるバインダーの電極活物質に対する影響が比較的少なく、又用いるバインダーの種類、形状も制限が少ないという利点がある反面、薄膜・大面積の電極を製造することは極めて困難である。

【0006】 一方薄膜・大面積の電極を製造する手法として有機重合体の溶剤溶液に電極活物質を分散した後、塗工乾燥することにより電極を成形する方法が知られている。この方法によれば薄膜・大面積の電極が容易に得られ非常に好都合である反面、絶縁性物質であるバインダーの電極活物質に対する影響が著しく大きく、該電極

2

を電池に組み立てた場合、例えば著しい過電圧の上昇がみられ実用的な方法ではなかった。

【0007】 かかる観点から、本発明者らは、従来の有機溶媒に溶解したバインダーと電極活物質からなるスラリーを用いる代わりに、水性分散体ラテックスと水溶性増粘剤ならびに電極活物質からなるスラリーを用いることにより、実用上の問題を生じることなく、薄膜・大面積電極の製造に好適である塗工乾燥を行なえることを見だし、導電率の上昇がほとんどなくサイクル性に優れた二次電池を提供することを可能とした（特願平2-157556）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 前述のごとく、著しい改良はなされたものの、高温環境条件下での放電容量の低下という面で未だ若干の問題点を残していた。すなわち、常温での特性は十分であるものの、高温条件下で充電状態の電池を保存した場合、保存前と比較して放電容量が低下するという問題が解決課題として残っていた。

【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者らは、水性分散体ラテックスについて種々研究の結果、特定の組織を有するスチレン/ブタジエンラテックスを負極活物質のバインダーとして使用した場合、高温条件下での良好な充電保存性能を有する二次電池が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】 即ち、本発明は、炭素質材料を負極活物質とする二次電池負極であって、該負極がブタジエン含量が40%～95%であり、かつゲル含量が75%～100%であるスチレン/ブタジエンラテックスを主成分とするバインダーにより負極活物質が結着されていることを特徴する二次電池負極である。

【0011】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】 本発明のスチレン/ブタジエンラテックスとは通常の乳化重合法により工業的に製造されるものであり、ブタジエン含量が40重量%～95重量%であり、さらに該スチレン/ブタジエンラテックスを乾燥させて得られるポリマーのゲル含量が75%～100%、好ましくは90%～100%である。ここで、ゲル含量とは、トルエンに対するポリマーの不溶分をいう。

【0013】 ブタジエン含量が40重量%未満の場合、電極の接着強度および柔軟性に欠ける。また、95重量%を超えると、接着強度に欠ける。

【0014】 ゲル含量が75%未満の場合、電極の接着強度および後述する非水系電池に用いられる電解液に対する耐膨潤性に欠けるとともに、高温条件下での充電保存性能が低下する。

【0015】 何故、本発明のスチレン/ブタジエンラテックスポリマーのゲル含量が高温保存性能に影響を与えるのかは定かではないが、ラテックスポリマーの架橋度合すなわちゲル含量が高温下でのポリマーのフローに影

響を与え、フローしにくいポリマーほど高温保存後の放電容量の低下を抑制するものと推察される。

【0016】また、本発明のスチレン/ブタジエンラテックスにはスチレン、ブタジエン以外の共重合可能なモノマーを使用することができ、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、さらに、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸を使用することができる。特に、エチレン性不飽和カルボン酸としてはイタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸を使用することが、電極の接着強度の面で好ましい。ゲル含量の調整には、重合温度の調整、重合開始剤量の調整、連鎖移動剤量の調整等の一般的な方法が用いられる。

【0017】特に限定するものではないが、好ましくは該スチレン/ブタジエンラテックスの粒子径は0.01~0.5 μ 、より好ましくは0.01~0.3 μ である。

【0018】該ラテックスの配合量は特に限定するものではないが、通常負極活物質100重量部に対して0.1~20重量部好ましくは0.5~10重量部である。

【0019】0.1重量部未満では良好な接着力が得られず、20重量部を超えると過電圧が著しく上昇し電池特性に悪影響をおよぼす。

【0020】また、塗工液の固形分濃度は特に限定するものではないが、通常30重量%~65重量%好ましくは40重量%~65重量%である。

【0021】さらに本発明の二次電池負極には、添加剤として水溶性増粘剤を本発明のスチレン/ブタジエンラテックス固形分100重量部に対して2~60重量部用いてもよい。

【0022】水溶性増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が含まれる。

【0023】本発明の二次電池負極は、負極活物質とスチレン/ブタジエンラテックスと必要に応じて水溶性増粘剤からなるが、必ずしもこれ以外の成分を排除するものではない。例えば、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダ等の分散剤、さらにラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤等の添加剤を加えたものも含まれる。本発明で用いる炭素質材料の平均粒径は電流効率の低下、スラリーの安定性の低下、又得られる電極の塗膜内での粒子間抵抗の増大等の問題より、0.1~50 μ 、好ましくは3 μ ~25 μ 、更に好ましくは5 μ ~15 μ の範囲であることが好適である。

【0024】スラリーは塗工液として基材上に塗布乾燥され、電池負極が成形される。この時要すれば集電体材料と共に成形しても良いし、又、別法としてアルミ箔、銅箔等の集電体を基材として用いることもできる。

【0025】又、かかる塗布方法としてはリバースロール法、コンマバー法、グラビア法、エアナイフ法等任意のコーターヘッドを用いることができる。

【0026】本発明の二次電池負極は水系電池、非水系電池のいずれにも使用しうるが、非水系電池の負極として用いた場合、特に優れた電池性能を得ることができる。

【0027】本発明の二次電池負極を用いて、非水系電池を組立てる場合、非水電解液の電解質としては特に限定されないが、一例を示せば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiAlCl_4 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ 、 KPF_6 等が挙げられる。又、用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。

【0028】これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、 γ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチルスルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0029】又、用いる正極材料としては特に限定されるものではないが例示すれば、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\cdot\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ 、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 、 CuF_2 、 NiF_2 等の無機化合物、フッ化カーボン、グラファイト、気相成長炭素繊維及び/又はその粉砕物、PAN系炭素繊維及び/又はその粉砕物、ピッチ系炭素繊維及び/又はその粉砕物等の炭素質材料、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子等が挙げられる。

【0030】特に $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{Ni}$

、 O_2 等のリチウムイオン含有複合酸化物を用いた場合、正負極共に放電状態で組立ることが可能となり好ましい組合せとなる。

【0031】更に、要すればセパレーター、集電体、端子、絶縁板等の部品を用いて電池が構成される。又、電池の構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、更に要すればセパレーターを単層又は複層としたペーパー型電池、又は正極、負極、更に要すればセパレーターをロール状に巻いた円筒状電池等の形態が一例として挙げられる。

【0032】

【実施例】以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明する。

【0033】ゲル含量の測定法；ラテックスを $120^{\circ}C$ で1時間乾燥させて成膜させた後、ポリマー重量の100重量部のトルエンに浸せきし、3時間振とう後200メッシュのフィルターで濾過して不溶分を採取し、 $120^{\circ}C$ で1時間乾燥させて不溶分の重量を測定し、次式でゲル含量を求めた。

【0034】

ゲル含量＝(トルエン不溶分重量/浸せき前重量)×100(%)

実施例1～5

市販のニードルコークス(興亜石油社製KOA-SJC*)

*oke)を平均粒径 $10\mu m$ に粉碎した。この粉碎物100重量部に対し表1に示した組成で作成したスチレン/ブタジエンラテックス10重量部(固形分50重量%)、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液(固形分1重量%)100重量部、1/10規定アンモニア水1重量部を加え、混合し、塗工液とした。 $10\mu m$ Ni箔を基材としてこの塗工液を $160g/m^2$ で塗布乾燥し、厚さ 150μ の負極電極を得た。

【0035】一方平均粒径 2μ の $Li_{1.03}Co_{0.98}Sn_{0.042}O_2$ 100重量部とグラファイト粉7.5重量部、アセチレンブラック2.5重量部を混合し、フッ素ゴムのメチルイソブチルケトン溶液(濃度4重量%)を50重量部加え混合攪拌し塗工液とした。市販Al箔(厚さ 15μ)を基材としてこの塗工液を $290g/m^2$ で塗布乾燥し、厚さ 110μ の正極電極を得た。

【0036】上記、正極、負極を $1cm \times 5cm$ に切り出し、図1に示す電池を組立た。この電池を4.2Vまで充電し、 $10mA$ ($2mA/cm^2$)で2.7Vまで放電するサイクルを繰り返した。これらの電池の充放電サイクルにおける過電圧、充放電効率、サイクル保持率、 $60^{\circ}C$ 充電保存後の放電容量低下率は表2に示す通りであった。

【0037】

【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
ST	47	42	33	18	4	47	—
BD	40	55	60	80	95	30	100
MMA	10	—	5	—	—	20	—
IA	3	3	2	2	1	3	—
ゲル含量(%)	83	80	98	90	78	55	80

ST スチレン
BD ブタジエン
MMA メチルメタクリレート
IA イタコン酸

【0038】

【表2】

	過電圧 V	電流効率 (%)		容量保持率 (%) 100/1 cycle	60℃ 14日間充電保存後の	
		1cy	10cy		容量低下率 (%)	過電圧の変化
実施例 1	0.03	80.0	99.8	98.0	1.3	0.01V 上昇
2	0.02	80.5	99.5	96.3	1.6	0.01V 上昇
3	0.03	81.5	99.8	97.6	0.5	変化なし
4	0.03	79.9	99.9	97.7	0.8	変化なし
5	0.04	79.5	99.0	94.8	1.7	0.02V 上昇
比較例 1	0.08	79.0	98.0	82.1	8.7	0.15V 上昇
2	0.02	80.5	99.5	90.3	5.6	0.10V 上昇

【0039】

【発明の効果】本発明の負極を用いた電池は電流効率に
優れ、容量保持率（サイクル性）に優れ、更に過電圧も
低く、高温保持性能も優れ、近年社会的ニーズの大きい
小型軽量で性能の優れた電池を得るために、極めて有用
である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の構成例の断面図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3, 3' 集電棒
- 4, 4' SUSネット
- 5, 5' 外部電極端子
- 6 電池ケース
- 7 セパレーター
- 8 電解液又は固体電解質

【図1】

